

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Masanori NAKAMURA et al.
Title: EXHAUST GAS PURIFYING
CATALYST AND METHOD OF
PRODUCING SAME

#3



Appl. No.: Unassigned
Filing Date: NOV 06 2001
Examiner: Unassigned
Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

Japanese Patent Application
No. 2000-341458 filed 09 November 2000.

Respectfully submitted,

Date NOV 06 2001

By Richard L. Schwaab

FOLEY & LARDNER
Washington Harbour
3000 K Street, N.W., Suite 500
Washington, D.C. 20007-5109
Telephone: (202) 672-5414
Facsimile: (202) 672-5399

Richard L. Schwaab
Attorney for Applicant
Registration No. 25,479

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-341458

出 願 人

Applicant(s):

日産自動車株式会社



2001年 8月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3071385

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM00-00403

【提出日】 平成12年11月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F01N 3/01

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 中村 雅紀

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 菅 克雄

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-3357-5155

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特2000-341458

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内燃機関又は燃料機関からの排気ガスがリーン領域にあるときに排気ガス中の窒素酸化物を吸着し、リッチ領域又はストイキ領域にあるときに吸着された上記窒素酸化物を窒素に還元する排気ガス浄化用触媒であって、

ロジウム、白金及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物と、アルミナとを含有する触媒層 (A) と、

ロジウムと、白金及び／又はパラジウムと、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物と、アルミナとを含有する触媒層 (B) とを、

一体構造型触媒担体上に順次積層して成り、

且つ、上記触媒層 (B) の上記アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物の含有量が、上記触媒層 (A) の上記化合物の含有量よりも多いことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 上記化合物の含有量比が、上記触媒層 (B) と上記触媒層 (A) との間で、1 : 1 よりも大きく 3 : 1 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 上記触媒層 (A) 及び (B) の上記アルミナの含有量が、それぞれ触媒容量 1 L 当たり 100 g 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 触媒担体 1 個当たりの上記貴金属の含有量が、触媒容量 1 L 当たり 1.5 ~ 3.0 g であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 触媒担体 1 個当たりの上記化合物の含有量が、酸化物換算重量で、触媒容量 1 L 当たり 1 ~ 50 g であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】 上記触媒層（A）及び（B）が、それぞれアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも 2 種の化合物を含有して成ることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 7】 上記 2 種の化合物が、バリウム化合物とマグネシウム化合物であることを特徴とする請求項 6 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 8】 白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物と、アルミナとを含有する触媒層を一体構造型触媒担体上に被覆して成り、

上記触媒層の内部と表部の上記化合物の濃度差が、± 1 0 % 以内であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 9】 請求項 1～7 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒を製造するに当たり、

ロジウム、白金及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属をアルミナに担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも 1 種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉砕して得た触媒層（A）のスラリを、一体構造型触媒担体上に被覆し、

ロジウムをアルミナに担持した粉末と、白金及び／又はパラジウムを担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも 1 種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉砕して得た触媒層（B）のスラリを、被覆した上記触媒層（A）の上に更に積層することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 1 0】 上記触媒層（A）及び（B）のスラリのメディアン径が 4 μ m 以下であることを特徴とする請求項 9 記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 8 記載の排気ガス浄化用触媒を製造するに当たり、白金、パラジウム及びロジウムから成る群のうち少なくとも 1 種の貴金属をアルミナに担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合

物から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉碎して得た触媒層のスラリを、一体構造型触媒担体に被覆することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に係り、更に詳細には、自動車やボイラーなどの内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）を浄化し、特に酸素過剰領域でのNO_xを効率よく浄化する排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、石油資源の枯渇問題、地球温暖化問題等から、低燃費自動車への要求が高まっており、ガソリン自動車に対しては希薄燃焼自動車の開発が注目されている。希薄燃焼自動車においては、希薄燃焼走行時、排ガス雰囲気は理論空燃状態に比べ酸素過剰雰囲気（リーン）となるが、リーン域で通常の三元触媒を適用した場合、過剰な酸素の影響から窒素酸化物（NO_x）浄化作用が不十分となるという問題があった。このため、酸素が過剰となってもNO_xを浄化できる触媒の開発が望まれていた。

【0003】

このようなリーン域のNO_xを浄化する触媒は種々提案されており、例えば白金（Pt）とランタンを多孔質担体に担持した触媒（特開平5-168860号公報）に代表されるように、リーン域でNO_xを吸収し、ストイキ時にNO_xを放出させ浄化する触媒が提案されている。

ところが、燃料及び潤滑油内には硫黄（S）が含まれており、この硫黄が酸化物として排ガス中に排出されるため、NO_x吸収材が硫黄による被毒を受け、NO_x吸収能の低下が起こるという課題があった。これを硫黄被毒という。

かかる硫黄被毒を防止し得る技術として、本発明者らは、既に特願2000-

5 4 8 2 5 号において、表層に硫黄を吸着するが容易に分解する S 吸収材（代表的にはマグネシウム（M g））、内層に N O x を吸収する吸収材（代表的にはバリウム（B a））を有する構成の触媒を提案している。

また、特開平 7 - 1 3 2 2 2 6 号公報に、ガスの流れ方向に対して上流から下流に向かうにしたがって、アルカリ金属やアルカリ土類金属の濃度を低くしていくという発明が開示されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者らが上記出願関連技術につき更に検討を加えた結果、以下のような改良の余地があることが判明した。

即ち、上記特願 2 0 0 0 - 5 4 8 2 5 号における触媒は、硫黄被毒に対して優れた性能を有してはいたが、N O x の吸着という観点からは、若干の性能の低下を招くことを知見した。

また、上記特開平 7 - 1 3 2 2 2 6 号公報においては、本文中には硫黄被毒について全く言及されておらず、本発明者らは、触媒層を重ねた方が硫黄被毒に対して効果が大きいことを確認した。

更に、特開平 9 - 5 7 0 9 9 号公報に上記発明の触媒とよく似た構成の触媒が提示されているが、上記発明の触媒とは使用方法が全く異なっている。

【 0 0 0 5 】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、硫黄被毒を防止し、N O x の吸収・放出浄化を効率よく行う排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、積層された触媒層の内層よりも表層にアルカリ金属等の化合物を多く含有させ、また触媒のスラリにアルカリ金属等の化合物を混ぜ込んで触媒を製造することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関又は燃料機関からの排気ガスがリーン領域にあるときに排気ガス中の窒素酸化物を吸着し、リッチ領域又はストイキ領域にあるときに吸着された上記窒素酸化物を窒素に還元する排気ガス浄化用触媒であって、

ロジウム、白金及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物と、アルミナとを含有する触媒層（A）と、

ロジウムと、白金及び／又はパラジウムと、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物と、アルミナとを含有する触媒層（B）とを、

一体構造型触媒担体上に順次積層して成り、

且つ、上記触媒層（B）の上記アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物の含有量が、上記触媒層（A）の上記化合物の含有量よりも多いことを特徴とする。

【0008】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の好適形態は、上記化合物の含有量比が、上記触媒層（B）と上記触媒層（A）との間で、1：1よりも大きく3：1以下であることを特徴とする。

【0009】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、排気ガス浄化用触媒を製造するに当たり、

ロジウム、白金及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属をアルミナに担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも1種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉砕して得た触媒層（A）のスラリを、一体構造型触媒担体上に被覆し、

ロジウムをアルミナに担持した粉末と、白金及び／又はパラジウムを担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも1種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉砕して得た触媒層（B）のスラリを、被覆した上記触媒層（A）の上に更に積層することを特徴とす

る。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記しない限り、質量百分率を示す。

本発明の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関又は燃料機関からの排気ガスがリーン領域のときに排気ガス中の窒素酸化物を吸着し、リッチ領域又はストイキ領域のときに吸着された上記窒素酸化物を窒素に還元する、いわゆる NO_x 吸着還元触媒であって、一体構造型触媒担体上に、触媒層(A)と触媒層(B)の順に積層して成る。即ち、触媒層(A)が内層となり、触媒層(B)が表層となる構成を採る。これらの触媒層には、それぞれ、 $\text{NO}_x \cdot \text{SO}_x$ 吸収材であるアルカリ金属、アルカリ土類金属や希土類金属の化合物が含まれている。

【 0 0 1 1 】

排気ガスには、 NO_x のほかに硫黄酸化物(SO_x)が含まれており、 NO_x は SO_x にくらべて吸着力が弱い。

従って、リーン領域のときには、上記 NO_x 吸着還元触媒に排気ガス中の NO_x と硫黄酸化物(SO_x)が吸着されるが、 NO_x は、表層の触媒(B)だけでなく、内層の触媒(A)まで到達する。

一方、 SO_x は、そのほとんどが表層に吸着され、内層に到達できない。その結果、触媒の表層には NO_x と SO_x が、内層には NO_x が吸着された状態になる。

排気ガスがリッチ領域又はストイキ領域になると、この吸着された NO_x 及び SO_x が触媒から放出される。このとき、 NO_x は、表層及び内層から放出されるが、 SO_x は表層から放出され、内層からはほとんど放出されない。

【 0 0 1 2 】

また、吸着された SO_x が触媒から放出されるには、大量の還元剤が必要である。主な還元剤(還元ガス)としては、排気ガス中の $\text{HC} \cdot \text{CO}$ 等が挙げられるが、触媒の内層にまで到達するこれらの還元ガスの量はわずかであると推察され、内層に SO_x が吸着されていたとしても、ほとんど放出されない。

【 0 0 1 3 】

従って、排気ガスがリーン領域にあるときには、 SO_x を内層まで到達させることなく、できるだけ表層に吸着させれば、リッチ領域又はストイキ領域のときに、容易に SO_x の放出を行うことができる。

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、 $\text{NO}_x \cdot \text{SO}_x$ 吸収材であるアルカリ金属、アルカリ土類金属や希土類金属の化合物を含有させ、且つ、内層の触媒層（A）の化合物含有量よりも表層の触媒層（B）の化合物含有量を多くすることにより、表層に効率よく SO_x を吸着させることができる。また、吸着された SO_x は容易に放出されるので、硫黄被毒を防止し、 NO_x 吸収能を低下させることなく、リーン領域にあるときでも NO_x を効率よく浄化できる。

【 0 0 1 4 】

また、例えば1つの触媒担体において、排気ガスの上流側に、上記アルカリ金属等の化合物含有量の多い触媒を被覆し、下流側に化合物含有量の少ない触媒を被覆し、塗り分けた場合には、上流側の触媒で十分に SO_x を吸着できなければ、吸着されなかった SO_x が下流側の触媒に流れ込んでしまい、効率的な SO_x の吸着・放出ができず、硫黄被毒が生じてしまう。また、上流側で放出された SO_x は下流側の触媒に再付着するという問題がある。

本発明の排気ガス浄化用触媒では、上記アルカリ金属等の化合物含有量が多い触媒が表層になるように積層構造を採ることにより、硫黄被毒を防止している。

【 0 0 1 5 】

上述のように、上記触媒層（B）は、（A）よりも上記アルカリ金属等の化合物を多く含有するが、その含有量比は、上記触媒層（B）と（A）との間で、1 : 1 よりも大きく3 : 1 以下であることが好ましい。

1 : 1 以下では、硫黄被毒を防止し、 NO_x 吸収能を低下させないという効果が十分に得られず、また3 : 1 を超えて上記アルカリ金属等の化合物を多くすると、表層である上記触媒層（B）に含まれる貴金属の熱劣化が大きくなってしまふことがある。

【 0 0 1 6 】

更に、触媒担体1個当たりの上記アルカリ金属等の化合物含有量は、酸化物換

算重量で、触媒容量 1 L 当たり 1 ～ 5 0 g であることが好ましい。1 g 未満では上記アルカリ金属等の化合物の $\text{NO}_x \cdot \text{SO}_x$ 吸収の効果が十分に得られず、5 0 g を超えると、これ以上増量してもそれに見合った有意な効果が得られず、Rh や Pt 等の上記貴金属の熱劣化を進めてしまうことがある。

【 0 0 1 7 】

上記アルカリ金属等の化合物としては、上述のように、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属及びこれらの任意の組み合わせに係る化合物であれば、とくに限定されることはない。具体的には、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、ランタン (La)、プラセオジウム (Pr) やネオジウム (Nd) 等が好適に挙げられる。化合物の形態としては、炭酸塩、酸化物や水酸化物が好ましい。

また、これらの化合物のうち、2 種類の化合物を上記触媒層 (A) 及び (B) に含有させると、 SO_x 吸収・放出効果が大きくなる。これは、2 種類のアルカリ金属等の化合物が複合化し、硫黄被毒による硫酸化合物が生成されても、その硫酸化合物の分解が促進され、 SO_x が放出されやすくなっているからであると推察される。

特に、バリウム (Ba) とマグネシウム (Mg) の化合物を組み合わせたときに効果が大きく、これは XRD (X 線回折分析法) により $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ という化合物ができていることから証明される。

【 0 0 1 8 】

また、上記アルカリ金属等の化合物のほかに、上記触媒層 (A) は、ロジウム (Rh)、白金 (Pt) 又はパラジウム (Pd) 及びこれらの任意の組み合わせに係る貴金属と、アルミナとを含有し、上記触媒層 (B) は、Rh と、Pt 及び / 又は Pd と、アルミナとを含有する。

上記触媒層 (A) 及び (B) に含まれる Rh 等の上記貴金属は、いわゆる三元浄化機能を担うが、本発明においては、特に表層の上記触媒層 (B) に Rh を含有させることにより、更に $\text{NO}_x \cdot \text{SO}_x$ 浄化効率を向上させることができる。

【 0 0 1 9 】

更に、上記触媒層（A）及び（B）のアルミナの含有量は、それぞれ触媒容量 1 L 当たり 1 0 0 g 以上であることが好ましい。1 0 0 g 未満になると、上記アルカリ金属等の化合物同士が密に接触して凝集しやすくなり、 $\text{NO}_x \cdot \text{SO}_x$ 吸収材としての効果が十分に得られなくなってしまうことがある。

【0 0 2 0】

また、触媒担体 1 個当たりの上記貴金属の含有量が、触媒容量 1 L 当たり 1. 5 ~ 3. 0 g 以下であることが好ましい。このように上記貴金属が比較的少量である方が、 SO_x の吸着・放出が効率よく行われる。

上記貴金属が 1. 5 g 未満であると、上記貴金属の熱劣化が大きく、3. 0 g を超えると SO_x を必要以上に吸着してしまい、表層のみでは吸着しきれずに、内層にまで SO_x が到達してしまい、 SO_x の放出が困難になってしまうことがある。

【0 0 2 1】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒は、Pt、Pd 又は Rh 及びこれらの任意の組み合わせに係る貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属化合物及びこれらの任意の組み合わせに係る化合物と、アルミナとを含有する触媒層を一体構造型触媒担体上に被覆するという構成であっても、 NO_x 吸着及び NO_x 放出浄化の効率向上と、硫黄被毒の防止を図ることができる。

【0 0 2 2】

この場合、上記アルカリ金属等の化合物は、上記触媒層に実質的に均一に高分散化されていることが好ましく、具体的には、上記触媒層における内部と表部の上記アルカリ金属等の化合物の濃度差が ± 1 0 % 以内であればよい。

この濃度差は、例えば XMA（X線マイクロアナライザー）で分析する方法等によって特定できる。代表的には、厚さ 6 0 μm の触媒層の場合、触媒層の最表面の化合物濃度と、最表面から 3 0 μm の化合物濃度を測定することによって、濃度差を知ることができる。尚、触媒層の厚さは図 1 に示すように、ハニカム担体セルのコーナー部の厚みではなく、平らな部分の厚さである。

上記アルカリ金属等の化合物が上記触媒層内に均一に担持されることにより、該化合物が高分散化する。その結果、酸化性ガス（ O_2 、 NO_x ）に対し、還元

性ガス（HC、CO、NO_x）を相対的に減じた場合に、NO_xがNO₂として上記触媒層に吸着され、逆に還元性ガスを増加させた場合に、吸着されたNO₂が放出浄化される反応が発現し、かつ効率よく進む。また、上記触媒層にSが付着しても、還元性ガスによって脱離しやすくなる。これは、上記アルカリ金属等の化合物が触媒層内に分散性よく担持されたために、還元性ガスによるS脱離速度が上がったためと推察される。

【 0 0 2 3 】

なお、本発明のこの排気ガス浄化用触媒において、アルミナ、貴金属及びアルカリ金属等の化合物の含有量や、化合物の種類等については、特に限定されるものではないが、上述の本発明の他の排気ガス浄化用触媒と同様とすると、より高い効果が得られる。

【 0 0 2 4 】

また、本発明のこれらの排気ガス浄化用触媒は、高温にさらされる状況も鑑み、耐熱性が高いことが望ましい。従って、貴金属やアルミナ等の耐熱性を向上させる材料を触媒層の成分として更に加えてもよい。例えば、従来から三元触媒で用いられているセリア、ジルコニア、ランタン、バリウム等が挙げられる。

また、上記一体構造型触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができるが、通常、耐火性無機材料から成る担体が用いられる。

また、触媒担体の形状は、特に制限されるものではないが、コーディライト、ステンレス等で構成されるハニカム構造体等が好ましく、これに上記各触媒層の粉末を塗布して用いる。更には、触媒粉末そのものをハニカム状に成形してもよい。

なお、本発明の排気ガス浄化用触媒において、作動空燃比としては、空燃比20～50及び10.0～14.6のときにNO_xを効率よく浄化することができる。

【 0 0 2 5 】

次に、本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法について説明する。

本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、Rh、Pt又はPd及びこれらの任意の組み合わせに係る貴金属をアルミナに担持した粉末と、アルカリ金属、ア

ルカリ土類金属又は希土類金属化合物及びこれらの任意の組み合わせに係る化合物の水溶液とを混合する。この混合物を粉碎して、上記触媒層（A）のスラリとし、一体構造型触媒担体上に被覆する。

次に、Rhをアルミナに担持した粉末と、Pt及び／又はPdを担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属化合物及びこれらの任意の組み合わせに係る化合物の水溶液とを混合する。この混合物を粉碎して、上記触媒層（B）のスラリとし、被覆した上記触媒層（A）の上に更に積層する。

なお、上記混合物には、上述のように、耐熱性を向上させる材料等の他の触媒成分を含んでいてもかまわない。

【0026】

従来の製造方法において、触媒成分にアルカリ金属等の化合物を担持させるには、さまざまな方法が採られているが、代表的には、貴金属等を担持したアルミナ等を含むスラリを触媒担体に被覆した後、アルカリ金属等を含む水溶液に含浸する方法が挙げられる。

本発明の製造方法では、貴金属を担持したアルミナと、アルカリ金属等の化合物の水溶液とを混ぜ込んで粉碎するので、上記アルカリ金属等の化合物の粒径が小さくなり、上記触媒層（A）及び（B）にSが吸着し、硫黄被毒が起こって硫酸化合物が生成されても、この硫酸化合物の分解が起こりやすくなる。また、上述のように、触媒に含まれる貴金属が比較的少量であっても、NO_xを効率的に吸収脱離できる。

本発明の製造方法で製造した触媒を、XRDで確認したところ、アルカリ金属などの化合物の粒子径は、22nmであったが、触媒担体に触媒層を形成した後にアルカリ金属等の溶液を含浸して製造した触媒では、27nmであった。

【0027】

また、上記スラリのメディアン径を4μm以下にすることが好ましい。上述のように、アルカリ金属等の化合物の粒子径が小さくなるので、硫黄被毒によって生成される硫酸化合物の分解が起こりやすくなる効果を更に大きくすることができる。

【0028】

また、アルカリ金属等の化合物を、触媒層に実質的に均一に高分散化し、該触媒層における内部と表部の上記アルカリ金属等の化合物の濃度差が±10%以内となるようにするには、上述の製造方法と同様に、Pt、Pd又はRh及びこれらの任意の組み合わせに係る貴金属をアルミナに担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属化合物及びこれらの任意の組み合わせに係る化合物の水溶液とを含有する混合物を粉砕して触媒層のスラリとし、これを一体構造型触媒担体に被覆すればよい。

このような製造方法によれば、上記アルカリ金属等の化合物が、他の触媒成分に分散性よく担持されるので、触媒の還元ガスによるS脱離速度が上がり、硫黄被毒が防止でき、NO_x吸着・放出浄化効率を維持することができる。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0030】

(実施例1)

ジニトロジアンミンPt水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末（粉末a）を得た。この粉末のPt濃度は1.0%であった。

次に、粉末a、アルミナ、酢酸Ba溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリを得た。このスラリのメディアン径は3μmであった。このスラリをコーディライト質モノリス担体（1.7L、400セル）に被覆し、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて、130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒層110g/L（A）を形成した。

【0031】

ジニトロジアンミンPt水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末（粉末b）を得た。この粉末のPt濃度は1.5%であった。

硝酸Rh水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して

、Rh担持アルミナ粉末（粉末c）を得た。この粉末のRh濃度は2.0%であった。

次に、粉末b、粉末c、アルミナ、酢酸Ba溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。このスラリのメディアン径は $3\mu\text{m}$ であった。このスラリを触媒層（A）上に被覆し、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて、 130°C で乾燥した後、 400°C で1時間焼成し、触媒層（B） 120g/L を積層し、本例の触媒を得た。

この触媒には、 $\text{Pt}=2.0\text{g/L}$ 、 $\text{Rh}=0.5\text{g/L}$ 、Ba（酸化物換算） $=30\text{g/L}$ が含まれていた。また、Baは、触媒層（B）：触媒層（A） $=2:1$ で含まれていた。

【0032】

（実施例2）

粉末a、アルミナ、酢酸Ba溶液、酢酸Mg四水和物溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して触媒層（A）のスラリを得、また、粉末b、粉末c、アルミナ、酢酸Ba溶液、酢酸Mg四水和物溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して触媒層（B）のスラリを得た以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

この触媒には、 $\text{Pt}=2.0\text{g/L}$ 、 $\text{Rh}=0.5\text{g/L}$ 、Ba（酸化物換算） $=20\text{g/L}$ 、Mg（酸化物換算） $=10\text{g/L}$ が含まれていた。また、Ba及びMgは、触媒層（B）：触媒層（A） $=2:1$ で含まれていた。

【0033】

（比較例1）

粉末a、アルミナと水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得、このスラリをコーディライト質モノリス担体に被覆し、実施例1と同様の条件で乾燥・焼成して、触媒層 100g/L を形成した後、これに酢酸Ba水溶液を含浸して触媒層（C） 110g/L を形成した。

次に、粉末b、粉末c、アルミナと水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得、このスラリを上記触媒層に被覆して、実施例1と同様の条件で乾燥・焼成して、更に触媒層 100g/L を積層した。これに酢酸Ba水溶液を

含浸して、触媒層(D) 120 g/Lを形成し、本例の触媒を得た。

この触媒には、Pt = 2.0 g/L、Rh = 0.5 g/L、Ba (酸化物換算) = 30 g/Lが含まれていた。また、Baは、触媒層(D) : 触媒層(C) = 2 : 1で含まれていた。

【0034】

(比較例2)

粉末b、粉末c、アルミナ、酢酸Ba溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーのメディアン径は3 μ mであった。このスラリーをコーディライト質モノリス担体(1.7 L、400セル)に被覆し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒層120 g/Lの触媒1を得た。

この触媒1には、Pt = 1.0 g/L、Rh = 0.5 g/L、Ba (酸化物換算) = 20 g/Lが含まれていた。

【0035】

粉末a、酢酸Ba溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーのメディアン径は3 μ mであった。このスラリーをコーディライト質モノリス担体(1.7 L、400セル)に被覆し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒層110 g/Lの触媒2を得た。

この触媒2には、Pt = 1.0 g/L、Ba (酸化物換算) = 10 g/Lが含まれていた。

これらの触媒を、排気ガスの流れ方向に対して、上流側から触媒1、2の順で直列に配置した。

【0036】

(比較例3)

触媒層(B)を90 g/L、触媒層(A)を80 g/Lとなるように積層した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0037】

(比較例4)

触媒層 (A) 及び (B) のスラリのメディアン径を $5\mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0038】

(比較例 5)

触媒に、Ba (酸化物換算) = 60g/L が含まれる以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0039】

<耐久試験>

排気量 4400cc のエンジンの排気系に各例の触媒を装着し、国内レギュラーガソリンを使用し、触媒入口温度を 650°C とし、50 時間運転した。

その後、S 被毒処理 (S 濃度 300ppm ガソリンを使用し、触媒入口温度を 350°C とし、5 時間運転) を行った後、S 脱離処理 (国内レギュラーガソリンを使用し、触媒入口温度を 650°C とし、30 分運転) を行った。

【0040】

<評価試験>

排気量 2000cc のエンジンの排気系に各例の触媒を装着して、リーン ($A/F=20$) 10sec → リッチ ($A/F=11.0$) 2sec → ストイキ ($A/F=14.7$) 5sec の運転を行い、この区間における排気浄化率を求めた。入口温度は 350°C とした。

試験結果を表 1 に示す。

【0041】

【表 1】

転 化 率

	耐久後			S 脱離処理後		
	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx
実施例 1	95	95	80	97	96	75
実施例 2	97	98	85	98	98	82
比較例 1	95	95	78	96	96	63
比較例 2	95	95	75	95	95	58
比較例 3	95	94	70	95	95	41
比較例 4	95	95	78	96	96	68
比較例 5	93	93	78	95	95	44

【 0 0 4 2 】

(実施例 3)

ジニトロジアンミン Pt 水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中 4 0 0 ℃で 1 時間焼成して、Pt 担持アルミナ粉末（粉末 d）を得た。この粉末の Pt 濃度は 1. 0 %であった。

硝酸 Rh 水溶液をベーマイトアルミナに含浸し、乾燥後空气中 4 0 0 ℃で 1 時間焼成して、Rh 担持ベーマイトアルミナ粉末（粉末 e）を得た。この粉末の Rh 濃度は 1. 0 %であった。

【 0 0 4 3 】

粉末 d、粉末 e、アルミナ粉末と酢酸 Ba 溶液とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。このスラリをコーディライト質モノリス担体（1. 7 L、4 0 0 セル）に被覆し、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて 1 3 0 ℃で乾燥した後、4 0 0 ℃で 1 時間焼成し、触媒層 1 0 0 g / L の触媒を得た。この操作を再度行い、1 3 0 g / L を追加被覆し、2 3 0 g / L の本例の触媒を得た。

この触媒には、Pt = 2. 0 g / L、Rh = 0. 5 g / L、Ba（酸化物換算）= 3 0 g / L が含まれていた。また、XMA で Ba の触媒層内の分布を調べた結果、最初に被覆した層、2 回目に被覆した層ともに内表濃度差は ± 1 0 % 以内

であった。

【0044】

(比較例6)

実施例1のスラリから酢酸Ba溶液を除いたスラリを触媒担体に被覆し、触媒層100g/Lの触媒を得た。この操作を再度行い、100g/Lを追加被覆し、200g/Lの触媒を得た。これに酢酸Ba水溶液を含浸し、触媒層230g/Lの本例の触媒を得た。

この触媒には、Pt=2.0g/L、Rh=0.5g/L、Ba(酸化物換算)=30g/Lが含まれていた。また、XMAでBaの触媒層内の分布を調べた結果、最初に被覆した層の内表濃度差は、内部に対し表部が約+10%、2回目に被覆した層の内表濃度差は、内部に対し表部が約+15%であった。

【0045】

(実施例4)

実施例1のスラリに酢酸Mgを加えた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、触媒層230g/Lの本例の触媒を得た。

この触媒には、Pt=2.0g/L、Rh=0.5g/L、Ba(酸化物換算)=20g/L、Mg(酸化物換算)=10g/Lが含まれていた。また、XMAでBa及びMgの触媒層内の分布を調べた結果、最初に被覆した層、2回目に被覆した層ともに内表濃度差は±10%以内であった。

【0046】

<耐久試験及び評価試験>

上述の耐久試験及び評価試験と同様の操作を行った。

試験結果を表2に示す。

【0047】

【表 2】

転 化 率 (%)

	転化率		
	CO	HC	NOx
実施例 1	99	90	92
比較例 1	98	90	85
実施例 2	98	91	95

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、積層された触媒層の内層よりも表層にアルカリ金属等の化合物を多く含有させ、また触媒のスラリにアルカリ金属等の化合物を混ぜ込んで触媒を製造することとしたため、硫黄被毒を防止し、NO_xの吸収・放出浄化を効率よく行う排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供することができる。

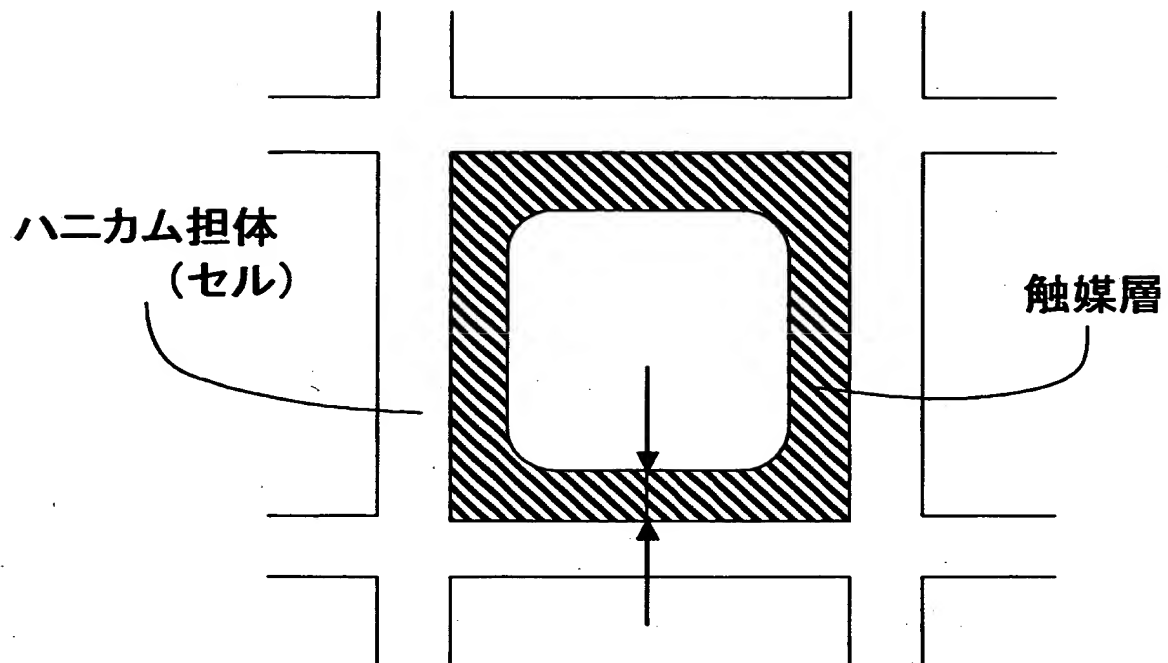
【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の排気ガス浄化用触媒のセルに被覆した触媒層を示す断面図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫黄被毒を防止し、 NO_x の吸収・放出浄化を効率よく行う排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 Rh、Pt及びPdから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物と、アルミナとを含有する触媒層(A)と、Rhと、Pt及び／又はPdと、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物と、アルミナとを含有する触媒層(B)とを、一体構造型触媒担体に順次積層して成り、且つ触媒層(B)の上記化合物の含有量が、触媒層(A)の上記化合物の含有量よりも多い排気ガス浄化用触媒である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
氏 名	日産自動車株式会社